

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-021839

(43)Date of publication of application : 24.01.2003

(51)Int.Cl.

G02F 1/1339

G03F 7/027

G03F 7/038

G03F 7/075

(21)Application number : 2002-097720

(71)Applicant : ADMS TECHNOLOGY CO LTD

(22)Date of filing : 29.03.2002

(72)Inventor : BAE YOO-LI
CHA HYUK-JIN
LEE JAE-HWAN
HONG SEONG-JAE
LEE KEUN-JOO
JUNG YONG-MAN
CHOI SOOK-YOUNG
RYU MI-SUN
KIM YOUNG KEUN
KIM TAE-YEONG
KIM WOONG
YOO CHUN-WOO
LEE DAE-WOO
KOO DONG-KUN
KWON MOO-HYUN
LEE CHUL-WOO
YOON SANG-IL

(30)Priority

Priority number : 2001 200117151
2002 200211196

Priority date : 31.03.2001
02.03.2002

Priority country : KR
KR

(54) RESIST COMPOSITION FOR COLUMN SPACER OF LIQUID CRYSTAL DISPLAY ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a resist composition for the column spacers of a liquid crystal display element.

SOLUTION: The resist composition contains 10-40 pts.wt. binder resin selected from the group comprising a binder resin of formula (1), a binder resin of formula (2) and a mixture of these, 1-20 pts.wt. polyfunctional monomer having an ethylenically unsaturated bond, 1-10 pts.wt. photoinitiator and 0.001-0.1 pt.wt. epoxy-containing silicon compound. The resist composition is excellent in heat resistance, can form a pattern in an appropriate thickness when the column spacers of a liquid crystal display element are formed and has good flatness and resolution, a good residual film rate and good pattern stability.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

29.03.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3467488

[Date of registration] 29.08.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2003-21839
(P2003-21839A)

(43)公開日 平成15年1月24日(2003.1.24)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード*(参考)
G 0 2 F 1/1339	5 0 0	G 0 2 F 1/1339	5 0 0 2 H 0 2 5
G 0 3 F 7/027	5 1 1	G 0 3 F 7/027	5 1 1 2 H 0 8 9
7/038	5 0 1	7/038	5 0 1
7/075	5 0 1	7/075	5 0 1

審査請求 有 請求項の数11 O L (全 18 頁)

(21)出願番号 特願2002-97720(P2002-97720)
(22)出願日 平成14年3月29日(2002.3.29)
(31)優先権主張番号 2 0 0 1 - 0 1 7 1 5 1
(32)優先日 平成13年3月31日(2001.3.31)
(33)優先権主張国 韓国 (K R)
(31)優先権主張番号 2 0 0 2 - 0 1 1 1 9 6
(32)優先日 平成14年3月2日(2002.3.2)
(33)優先権主張国 韓国 (K R)

(71)出願人 502113633
アダムス テクノロジー カンパニー リ
ミテッド
大韓民国, 339-811, チュンチョンナムー
ド, ヨンギーグン, ソーモン, シンデー
リ #459-3
(74)代理人 100080034
弁理士 原 謙三 (外3名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 液晶表示素子のカラムスペーサ用レジスト組成物

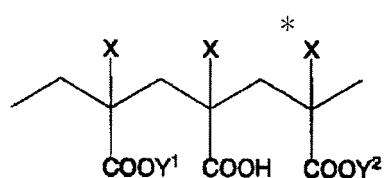
(57)【要約】

【課題】 液晶表示素子のカラムスペーサ用レジスト組成物を提供する。

【解決手段】 一般式(1)で表されるバインダー樹脂、一般式(2)で表されるバインダー樹脂及びこれらの混合物よりなる群から選択されたバインダー樹脂10ないし40重量部と、エチレン不飽和結合を有する多官能性モノマー1ないし20重量部と、光開始剤1ないし10重量部と、エポキシ基を含むシリコン系化合物0.001ないし0.1重量部とを含有することを特徴とする。本発明に係るレジスト組成物は耐熱性に優れるだけでなく、液晶表示素子のカラムスペーサ形成時適切な厚さにパターン形成が可能で、平坦性、解像性、残膜率、パターン安定性が良好である。

* 【化1】

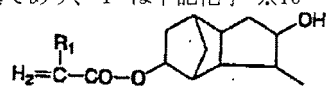
(1)



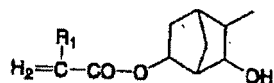
※式(I)ないし化学式(XX)

【化2】

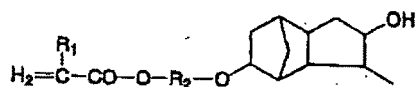
※10



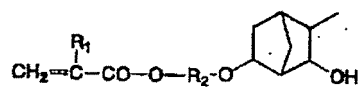
(I)



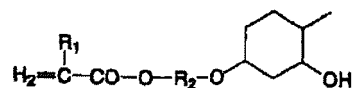
(II)



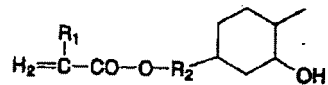
(III)



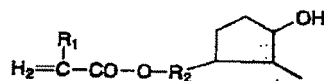
(IV)



(V)

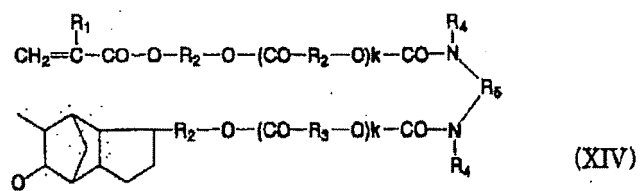
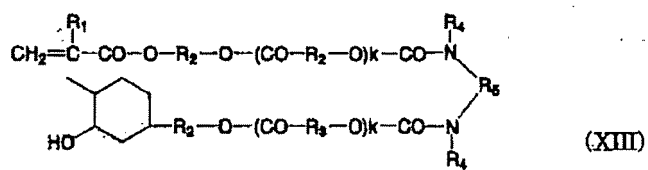
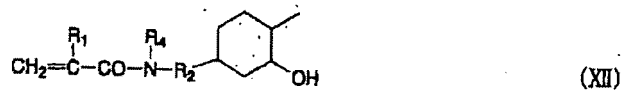
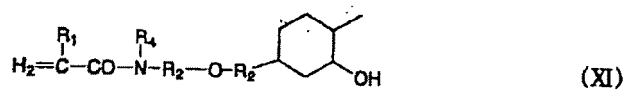
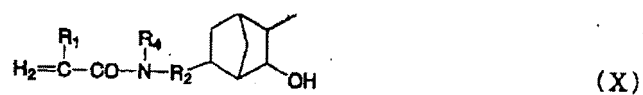
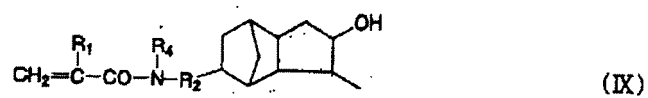
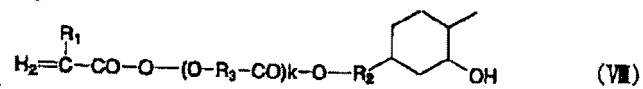


(VI)

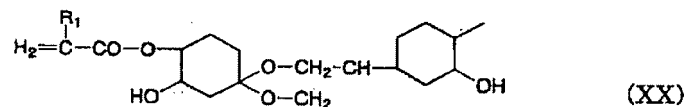
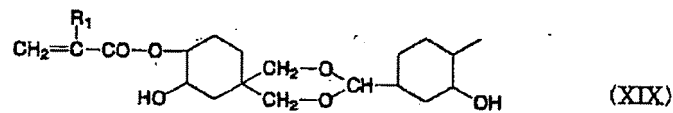
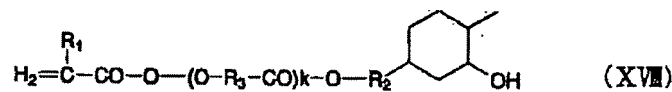
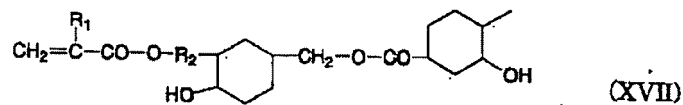
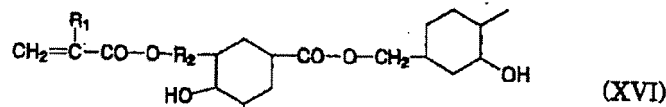
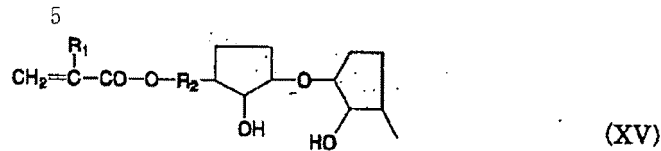


(VII)

【化3】



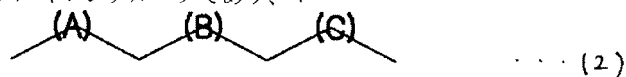
(4)



(前記化学式(I)ないし化学式(XX)において、 R_1 は水素またはメチル基、 R_2 は炭素原子数1ないし10のアルキレングループ、 R_3 は炭素原子数1ないし10の炭化水素の残留グループ、 R_4 は水素またはメチル基、 R_5 は炭素原子数1ないし10のアルキレングループであり、*

* k は0ないし10の整数である。)で表される化合物から選択された何れか1つである。)で表されるバインダー樹脂、一般式(2)

【化5】



(前記一般式(2)において、重合単位Aはベンジルメタアクリレート、スチレン、 α -メチルスチレン、イソボニルアクリレート、イソボニルメタアクリレート、ジシクロペンタニルアクリレート、ジシクロペンテニルメタアクリレート、ジシクロペンテニルアクリレート、ジシクロペンタニルメタアクリレート、ジシクロペンタニルエチルオキシアクリレート、ジシクロペンタニルエチルオキシメタアクリレート、ジシクロペンテニルエチルオキシアクリレート、ジシクロペンテニルエチルオキシ

メタアクリレートよりなる群から選択された何れか1つであり、Bはアクリル酸またはメタアクリル酸であり、Cはグリシジルメタアクリレート、ヒドロキシエチルメタアクリレート、ジメチルアミノメタアクリレート、アクリルアミドよりなる群から選択された何れか1つであり、前記一般式(2)のバインダー樹脂は重合単位A、B及びCの配列順序に拘束されないランダム共重合体である。)で表されるバインダー樹脂、及びこれらの混合物よりなる群から選択されたバインダー樹脂10ないし

40 重量部と、
エチレン不飽和結合を有する多官能性モノマー 1 ないし
20 重量部と、光開始剤 1 ないし 10 重量部と、
エポキシ基を含むシリコン系化合物 0.001 ないし 0.
1 重量部とを含有することを特徴とする液晶表示素子の
カラムスペーサ用レジスト組成物。

【請求項 2】前記一般式 (1) で表されるバインダー樹
脂の平均分子量が 5,000 ないし 40,000 で、分散
度は 1.6 ないし 3.0 であり、酸度は 5.0 ないし 15.0
KOHmg/g であることを特徴とする請求項 1 に記載の液晶
表示素子のカラムスペーサ用レジスト組成物。

【請求項 3】前記一般式 (2) で表されるバインダー樹
脂の平均分子量が 5,000 ないし 60,000 で、分散
度は 1.6 ないし 3.0 であり、酸度は 5.0 ないし 15.0
KOHmg/g であることを特徴とする請求項 1 に記載の液晶
表示素子のカラムスペーサ用レジスト組成物。

【請求項 4】前記一般式 (2) で表されるバインダー樹
脂は、重合単位としてアルキル基の個数が 2 ないし 16
であるアルキルアクリレートまたはアルキルメタアクリ
レートがさらに共重合されたことを特徴とする請求項 1
に記載の液晶表示素子のカラムスペーサ用レジスト組成
物。

【請求項 5】前記エチレン不飽和結合を有する多官能性
モノマーは、エチレングリコールジ(メタ)アクリレー
ト、エチレンオキシド基の数が 2 ないし 14 であるポリ
エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロ
ールプロパンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールブ
ロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトール
トリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ
(メタ)アクリレート、プロピレンオキシド基の数が 2 ない
し 14 であるプロピレングリコールジ(メタ)アクリレ
ート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレ
ート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレ
ートよりなる群から選択された多価アルコールと α 、 β -不飽
和カルボキシ酸をエステル化して得られる化合物と、グリ
シジル基含有化合物に(メタ)アクリル酸を付加して得
られる化合物と、水酸基及びエチレン不飽和結合を有す
る化合物と多価カルボキシ酸とのエステル化合物または
ポリイソシアネートとの付加物と、(メタ)アクリル酸アル
キルエステルよりなる群から選択された何れか 1 つ以上
を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の液晶表示素
子のカラムスペーサ用レジスト組成物。

【請求項 6】前記光開始剤はベンゾフェノン系またはトリ
アジン系光開始剤を含むことを特徴とする請求項 1 に
記載の液晶表示素子のカラムスペーサ用レジスト組成
物。

【請求項 7】前記エポキシ基を含むシリコン系化合物
は、(3-グリシドオキシプロピル)トリメトキシ(エトキシ)
シラン、(3-グリシドオキシプロピル)メチルジメト
キシ(エトキシ)シラン、(3-グリシドオキシプロピル)

ジメチルメトキシ(エトキシ)シラン、3,4-エポキシブ
チルトリメトキシ(エトキシ)シラン及び 2-(3,4-エポ
キシシクロヘキシル)エチルトリメトキシ(エトキシ)シ
ランよりなる群から選択された何れか 1 つ以上を含むこ
とを特徴とする請求項 1 に記載の液晶表示素子のカラム
スペーサ用レジスト組成物。

【請求項 8】粘度が 10 ないし 35 cps になるように溶
媒をさらに添加することを特徴とする請求項 1 に記載の
液晶表示素子のカラムスペーサ用レジスト組成物。

【請求項 9】前記溶媒はエチルアセテート、ブチルアセ
テート、メチルメトキシプロピオネート、エチルエトキ
シプロピオネート、エチルラクテート、プロピレングリ
コールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコー
ルメチルエーテル、プロピレングリコールプロピルエー
テル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブ
アセテート、ジエチレングリコールメチル(またはエチ
ル)アセテート、アセトン、メチルイソブチルケトン、
シクロヘキサノン、ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチ
ルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、 γ -ブチロ
ラクトン、ジエチルエーテル、エチレングリコールジメ
チルエーテル、ジグリム、テトラヒドロフラン、メタノ
ール、エタノール、プロパノール、イソ-プロパノール、
メチル(またはエチル)セロソルブ、ジエチレングリ
コールメチル(またはエチル)エーテル、ジプロピレング
リコールメチルエーテル、トルエン、キシレン、ヘキサ
ン、ヘプタン及びオクタンよりなる群から選択された何
れか 1 つ以上を含むことを特徴とする請求項 8 に記載の
液晶表示素子のカラムスペーサ用レジスト組成物。

【請求項 10】エチレン不飽和結合を有するエラストマ
ー 1 ないし 20 重量部をさらに添加することを特徴とす
る請求項 1 に記載の液晶表示素子のカラムスペーサ用レ
ジスト組成物。

【請求項 11】前記エチレン不飽和結合を有するエラス
トマーは、側鎖のエチレン不飽和結合数 2~15 のウレ
タンアクリル樹脂であることを特徴とする請求項 10 に
記載の液晶表示素子のカラムスペーサ用レジスト組成
物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は液晶表示素子のカ
ラムスペーサ用レジスト組成物に係り、特に液晶表示素
子のカラムスペーサの形成時に適切な厚さにパターン形成
が可能で、平坦性、解像性、残膜率及びパターン安定性
に優れたレジスト組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】通常、液晶表示素子(LCD)は 2 枚の対向
する上下パネルと、パネル間に挿入されるスペーサ及び
液晶よりなるが、スペーサは液晶層の厚さ、すなわちパ
ネル間の間隔であるセルギャップを保たせる機能をす
る。セルギャップが一定に保たれてこそ高速応答性、高

コントラスト性、広視野角度性などの液晶表示素子の性能が具現されうる。

【0003】現在、最も多く使われているスペーサ形成方法としては、セルギャップよりやや大径の透明な球状またはシリンダー状のポリメチルメタクリレートやシリカ粒子を分散、塗布する方法が用いられている。このような方法は、液晶の注入時に球状やシリンダー状粒子が部分的に凝集する現象が生じるだけでなく、液晶パネルの移動や振動、衝撃等により粒子の位置が移動して均一な分散が行われないために、セルギャップの偏差が生じて一定したセルギャップを保ちにくい。これにより、液晶層の厚さが不均一になって液晶表示素子の色相が変化し、画像が歪む問題点が生じる。また、配向膜にスクラッチを生成して配向膜を損傷させることができ、上下パネル基板の圧着封止時に電極が損傷される可能性もある。このような問題点はTFT LCDなどの液晶表示素子の大型化趨勢によって、または携帯電話、ポケベルなどの情報端末機や移動型通信機、車両用運航システム等に対する用途が開発、増大されるにつれてさらに深刻になる。

【0004】このような問題点を解決するための方法として、光硬化性組成物を利用して固定型カラムスペーサを形成する方法が提案された。大韓民国公開特許公報第1999-88297号には、アクリル酸とアクリレートの共重合体、多価のアクリレート架橋剤及び光開始剤よりなる組成物を塗布した後、紫外線を照射して所望の部分を変化させ、硬化されていない部分を塩基水溶液で*

* 洗浄して除去する方法でスペーサを形成する方法が開示されている。このような方法は、一定した間隔で一定した厚さを有する固定されたスペーサを形成できるので、外部環境に関係なく均一のセルギャップを保てる。

【0005】しかし、前記公開特許公報に開示された光硬化性組成物としては、液晶表示装置で使われる適切なセルギャップである3ないし10 μm の厚さを形成しにくい。すなわち、前記組成物としては、スピニング方法により3ないし10 μm の厚さを有するフィルムの製造に適切な粘度を達成しにくいために、前記組成物をスピニングし、硬化させて現像する作業を数回反復して適切な厚さを有するスペーサを形成しなければならない煩わしさがある。また、前記組成物はアクリル系樹脂を主成分と使用するために、硬化後に体積収縮が生じて均一な厚さを有するスペーサを形成しにくいために、耐熱性及びパターン安定性も不良である。

【0006】

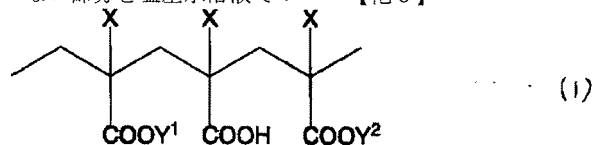
【発明が解決しようとする課題】したがって、本発明が解決しようとする技術的課題は、液晶表示素子のカラムスペーサの形成時、適切な厚さにパターン形成が可能で、耐熱性、パターン安定性、平坦性、解像性、及び残膜率に優れたレジスト組成物を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】前記技術的課題を達成するために本発明は、一般式(1)

【0008】

【化6】



【0009】(前記一般式(1)において、Xは水素原子またはメチル基であり、Y¹は炭素原子数2ないし16のアルキル基またはヒドロキシアルキル基であり、Y

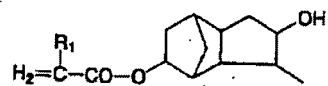
²は下記化学式(I)ないし化学式(XX)

【0010】

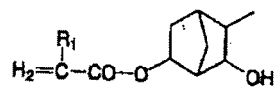
【化7】

(7)

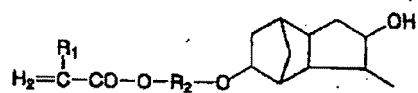
11



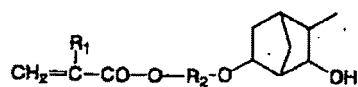
(I)



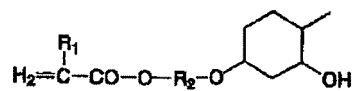
(II)



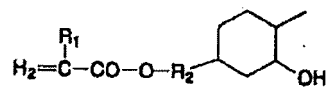
(III)



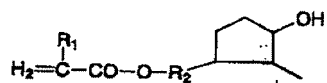
(IV)



(V)



(VI)



(VII)

【0011】

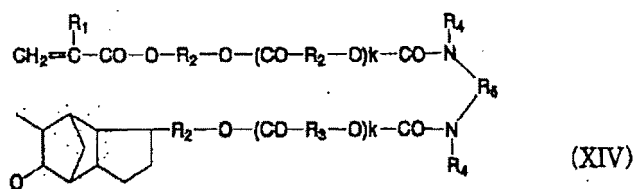
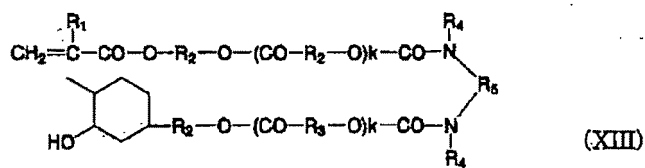
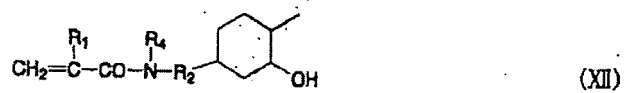
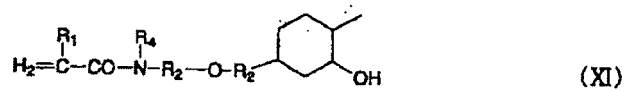
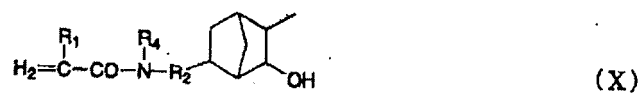
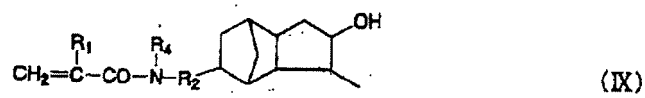
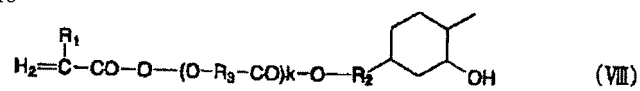
【化8】

(8)

特開 2003-21839

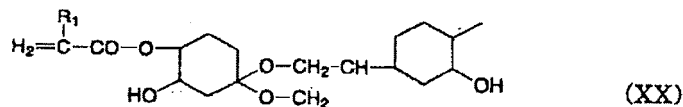
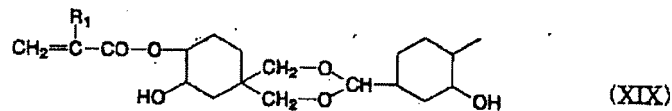
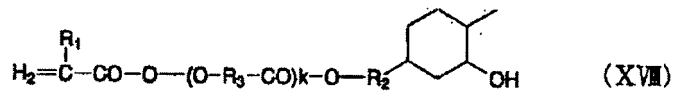
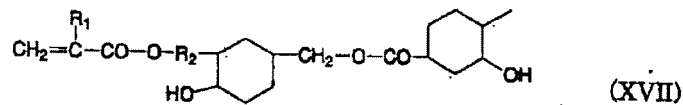
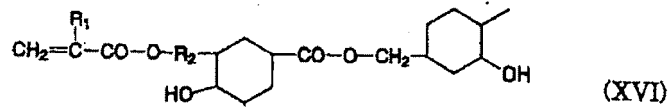
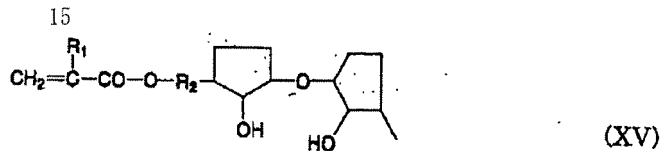
13

14



【0012】

【化9】

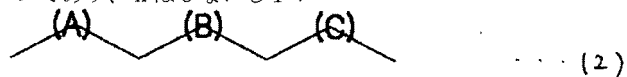


【0013】（前記化学式(I)ないし化学式(XX)において、 R_1 は水素またはメチル基であり、 R_2 は炭素原子数1ないし10のアルキレングループであり、 R_3 は炭素原子数1ないし10の炭化水素の残留グループであり、 R_4 は水素またはメチル基であり、 R_5 は炭素原子数1ないし10のアルキレングループであり、 k は0ないし1*

*0の整数である。)で表される化合物から選択された何れか1つである。)で表されるバインダー樹脂、一般式(2)

【0014】

【化10】

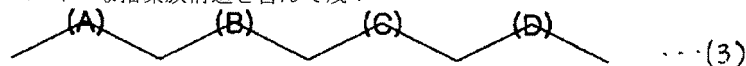


【0015】（前記一般式(2)において、重合単位Aはベンジルメタアクリレート、スチレン、 α -メチルスチレン、イソボニルアクリレート、イソボニルメタアクリレート、ジシクロペンタニルアクリレート、ジシクロペンタニルメタアクリレート、ジシクロペンテニルアクリレート、ジシクロペンテニルメタアクリレート、ジシクロペンテニルエチルオキシアクリレート、ジシクロペンタニルエチルオキシメタアクリレート、ジシクロペン

テニルエチルオキシアクリレート、ジシクロペンテニルエチルオキシメタアクリレートよりなる群から選択された何れか1つであり、Bはアクリル酸またはメタアクリル酸であり、Cはグリシジルメタアクリレート、ヒドロキシエチルメタアクリレート、ジメチルアミノメタアクリレート、アクリルアミドよりなる群から選択された何れか1つであり、前記一般式(2)のバインダー樹脂は重合単位A、B及びCの配列順序に拘束されないランダ

ム共重合体である。)で表されるバインダー樹脂、及びこれらの混合物よりなる群から選択された何れかのバインダー樹脂 10 ないし 40 重量部と、エチレン不飽和結合を有する多官能性モノマー 1 ないし 20 重量部と、光開始剤 1 ないし 10 重量部と、エポキシ基を含むシリコン系化合物 0.001 ないし 0.1 重量部と、を含有することを特徴とする液晶表示素子のカラムスペーサ用レジスト組成物を提供する。

【0016】前記一般式(1)で表されるバインダー樹脂は、カルボキシ酸が含まれたモノマーと二重結合を有するモノマーの共重合体であって、このような共重合体を含む本発明の組成物を塗布した後、パターンを形成すれば、現像後残滓などの欠陥がなく、平坦化率が非常に優秀である。すなわち、前記一般式(1)の Y^1 は2ないし16の炭素原子を有するアルキル基またはヒドロキシアルキル基であって接着力の向上に寄与し、 Y^2 には芳香族基を含むアクリル共重合樹脂よりなる従来のバインダー樹脂とは違ってバルキーな指環族構造を含んで残*



【0020】のDのようにアルキル基の数が2ないし16のアルキルアクリレートまたはアルキルメタアクリレートをさらに導入しうる。このような反復単位として、より具体的に、メチルメタアクリレート、ブチルメタアクリレート、ラウリルメタアクリレート、メチルアクリレート、ブチルアクリレート、ラウリルアクリレート、スチレンなどを挙げられる。

【0021】一般式(2)で表されるバインダー樹脂の平均分子量は2,000ないし100,000、分散度は1.0ないし5.0、酸度は30ないし400KOHmg/gであることが望ましく、平均分子量は5,000ないし60,000、分散度は1.6ないし3.0、酸度は50ないし150KOHmg/gであることがさらに望ましい。

【0022】特に、前記一般式(1)で表されるバインダー樹脂と一般式(2)で表されるバインダー樹脂とを混合して使用すれば、組成物のうち多官能性モノマーとバインダー樹脂との相溶性が増加してガラス表面との付着性が改善され、パターンの耐割れ性を向上させるだけでなく白化現象も消えることになる。

【0023】本発明に係る液晶表示素子のカラムスペーサ用レジスト組成物には、エチレン不飽和結合を有するエラストマー 1 ないし 20 重量部をさらに添加しうる。このようなエラストマーとしては、側鎖のエチレン不飽和結合数が2~15であるものを使用することが望ましいが、例えば側鎖にエチレン不飽和結合を有するウレタンアクリル樹脂を使用しうる。このようなウレタンアクリル樹脂としては、日本国新中村社のUシリーズ、UAシリーズなどがある。他に使用されうるエラストマーとしては、SBS、SIS、SIBS、EPDM、EPゴム、ブタジエンゴム、イソプレンゴムなどを改質した熱可塑性エラストマ

* 膜率を高めるだけでなく、ガラス遷移温度が高いために、耐熱性も優秀である。

【0017】前記一般式(1)で表されるバインダー樹脂の平均分子量は2,000ないし50,000、分散度は1.0ないし5.0、酸度は30ないし400KOHmg/gであることを使用することが望ましく、平均分子量5,000ないし40,000で、分散度は1.6ないし3.0であり、酸度は50ないし150KOHmg/gであるものを使用することがさらに望ましい。

【0018】また、前記一般式(2)で表されるバインダー樹脂を使用する時も、一般式(1)で表されるバインダー樹脂を使用する時とほぼ対等な効果を表す。前記一般式(2)で表されるバインダー樹脂において、本発明の目的を阻害しない範囲で他の種類の重合単位導入が可能であるが、例えば、一般式(3)

【0019】

【化11】

一などがあり、これらを単独または2種以上混合して使用しうる。このようなエチレン不飽和結合を有するエラストマーを添加したレジスト組成物として形成されたカラムスペーサは弾性が非常に向上されるので、パネル形成後に外部からパネルに加えられる圧力により下部オーバーコートやブラックマトリックス、カラーフィルターピクセルなどが割れる可能性を排除しうる。

【0024】本発明に係る液晶表示素子のカラムスペーサ用レジスト組成物に含まれているエチレン不飽和結合を有する多官能性モノマーとしては、通常の感光性組成物に使用するエチレン性不飽和結合を有する重合性化合物を使用できるが、例えば、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド基の数が2ないし14のポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、プロピレンオキシド基の数が2ないし14であるプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレートなどの多価アルコールと α 、 β -不飽和カルボキシ酸をエステル化して得られる化合物と、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテルアクリル酸付加物、ビスフェノールAジグリシジルエーテルアクリル酸付加物などのグリシジル基含有化合物に(メタ)アクリル酸を付加して得られる化合物と、 β -ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートのフタル酸ジエステル、 β -ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートのトルエンジイソシアネート付加物などの水酸基及びエチレン性不飽和結合

を有する化合物と多価カルボキシ酸とのエステル化合物またはポリイソシアネートとの付加物と、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリル酸アルキルエステルなどを単独またはこれらのうち二種以上を混合して使用しうる。

【0025】このように、エチレン不飽和結合を有する重合性化合物の多官能性モノマー、エチレン不飽和結合を有するエラストマー及びバインダー樹脂の組成を本発明によって適切に調節することによって弾性、高耐熱性、高透明性、高平坦化率及びパターン安定性を保てる

カラムスペーサ用レジスト組成物を製造しうる。

【0026】また、本発明のレジスト組成物に含まれている光開始剤としては、透明性を高め、ドーズ量を最小化するためにアセトフェノン系やベンゾフェノン系を単独またはこれらを混合して使用することが望ましい。光開始剤そのものが色を有すれば透明性を低下させる作用をするので、露光時に使用する波長帯で適切な感度を有し、無色の光開始剤を使用すれば高透明性を実現しうる。一般に、アクリル系多機能モノマーを使用する仮橋

反応で光開始剤は使用する紫外線の波長に合わせて使われるが、最も広く使われる紫外線波長である水銀ランプは310～420nm領域の波長を有するので、この波長領域でラジカルを発生する光開始剤を使用することが望ましい。

【0027】このような光開始剤としては、Irgacure 369、Irgacure 907、EPD/BMS混合系などのベンゾフェノン系とトリアジン系光開始剤があるが、例えばベンゾフェノン、フェニルビフェニルケトン、1-ヒドロキシ-1-ベンゾイルシクロヘキサン、ベンジル、ベンジルジメチルケタル、1-ベンジル-1-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノベンゾイル)プロパン、2-モルホリル-2-(4-メチルメルカプト)ベンゾイルプロパン、チオキサントン、1-クロロ-4-プロキシチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、ジエチルチオキサントン、エチルアントラキノン、4-ベンゾイル-4-メチルジフェニルスルフィド、ベンゾインブチルエーテル、2-ヒドロキシ-2-ベンゾイルプロパン、2-ヒドロキシ-2-(4-イソプロピル)ベンゾイルプロパン、4-ブチルベンゾイルトリクロロメタン、4-フェノキシベンゾイルジクロロメタン、ベンゾイルホルム酸メチル、1,7-ビス(9-アクリジニル)ヘプタン、9-n-ブチル-3,6-ビス(2-モルホリノイソブチロイル)カルバゾール、2-メチル-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-フェニル-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-ナフチル-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジンなどがある。

【0028】本発明のレジスト組成物に含まれているエポキシ基を有するシリコン系添加物は、ITO電極と組成物との接着力を向上させて硬化した後、耐熱特性を向上

させる。このようなシリコン系化合物としては、(3-グリシドオキシプロピル)トリメトキシ(エトキシ)シラン(3-グリシドオキシプロピル)メチルジメトキシ(エトキシ)シラン、(3-グリシドオキシプロピル)ジメチルメトキシ(エトキシ)シラン、3,4-エポキシブチルトリメトキシ(エトキシ)シラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシ(エトキシ)シランなどがあり、これらを各々単独またはこれらを混合して使用しうる。

【0029】また、本発明のカラムスペーサ用レジスト組成物には必要に応じて光増減剤、熱重合禁止剤、消泡剤、レベリング剤などの相溶性がある添加剤を添加しうる。

【0030】本発明のカラムスペーサ用レジスト組成物は溶媒を加えて基板上にスピンコーティングした後、マスクを用いて紫外線を照射してアルカリ現像液で現像する方法を通じてカラムスペーサを形成するが、粘度を10ないし35cps範囲になるように溶媒を添加するの

が、セルギャップを3ないし10μmの厚さに保てるコーティング層を製造するのに望ましい。さらに望ましくは、粘度を15ないし30cpsに調節するのがコーティング後に薄膜のピンホールがなく、薄膜の厚さを調節するのにさらに有利である。このような溶媒としては、組成物のコーティング性の他に得られる薄膜の透明性、バインダー樹脂、多機能モノマー及びその他の化合物との相溶性を考慮する時、エチルアセテート、ブチルアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエチルエーテル、メチルメトキシプロピオネート、エチルエトキシプロピオネート(EEP)、エチルラクテート、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート(PGMEA)、プロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールプロピルエーテル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールメチル(またはエチル)アセテート、アセトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、ジメチルホルムアミド(DMF)、N、N-ジメチルアセトアミド(DMAc)、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)、γ-ブチロラクトン、ジエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジグリム、テトラヒドロフラン(THF)、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、メチル(またはエチル)セロソルブ、ジエチレングリコールメチル(またはエチル)エーテル、ジプロピレングリコールメチルエーテル、トルエン、キシレン、ヘキサン、ヘプタン、オクタンのうち選択された溶媒を単独または1種以上を混合した溶媒を使用しうる。

【0031】

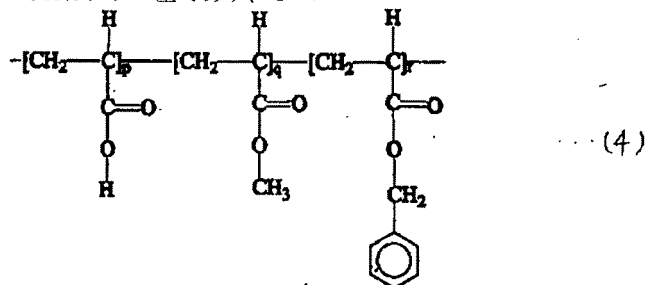
【発明の実施の形態】以下、本発明を具体的に説明するために実施例及び比較例を挙げて詳細に説明する。しかし、本発明に係る実施例は多様な他の形に変形でき、本

発明の範囲が後述する実施例に限定されると解釈されてはならない。本発明の実施例は当業者に本発明をさらに完全に説明するために提供されるものである。

【0032】＜実施例1＞紫外線遮断膜と攪拌機が設けられている反応混合槽に下記表1に記載された組成及び含量によってバインダー樹脂、多官能性モノマー、光開始剤、シラン系エポキシ化合物と所定の光増減剤、熱重合禁止剤、消泡剤、レベリング剤を順次に添加してカラム

スプレーサ用レジスト組成物を製造した後、常温で攪拌した。次いで、組成物に溶媒を加えてレジスト組成物の粘度を25cpsに調節した。

【0033】実施例のうち、バインダー樹脂は前述した一般式(1)（一般式(1)でXはメチル基であり、Y¹*



【0037】（前記一般式(4)において、pは0.3で、qは0.2であり、rは0.5である。）で表されるバインダー樹脂(平均分子量30,000)を使用し、組成物の成分及び含量を下記表2および表3に記載された

*はメチル基)のY²が各々化学式(I)ないし化学式(XX)であることを化学式(1-I)ないし化学式(1-XX)で表し、この際、R₁、R₂、R₃、R₄は各々メチル、メチル、エチル及びメチルであり、kは1である。

【0034】＜実施例2～32＞前記実施例1の組成物の成分及び含量を下記表1ないし表3に記載された組成によって変化させたことを除いては同一な方法でカラムスプレーサ用レジスト組成物を製造した。

【0035】＜比較例1～8＞前記実施例1のバインダー樹脂の代りに下記一般式(4)

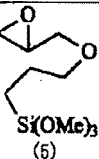
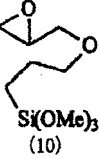
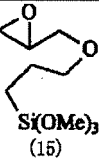
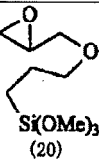
【0036】

【化12】

組成によって変化させたことを除いては同一な方法でカラムスプレーサ用レジスト組成物を製造した。

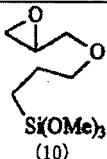
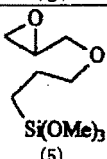
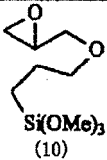
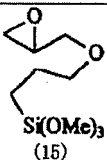
【0038】

【表1】

実施例	バインダー樹脂 (g)	多官能性モノマー (g)	シラン系エポキシ化合物 (g)	光開始剤 (g)	添加剤 (g)	溶媒 (BALANCE, 1000 g 基準)
1	一般式(1-I) (250)	ジベンタエリスリトル ヘキサ/ペンタ アクリレート (50)	 S(OMe) ₃ (5)	Irgacure907 (5)	F系界面活性剤 (1)	EEP
2	一般式(1-I) (210)					
3	一般式(1-I) (190)					
4	一般式(1-I) (170)					
5	一般式(1-IV) (250)	ジベンタエリスリトル ヘキサ/ペンタ アクリレート (100)	 S(OMe) ₃ (10)	Irgacure907 (10)	F系界面活性剤 (5)	EEP
6	一般式(1-IV) (210)					
7	一般式(1-IV) (190)					
8	一般式(1-IV) (170)					
9	一般式(1-VI) (250)	ジベンタエリスリトル ヘキサ/ペンタ アクリレート (150)	 S(OMe) ₃ (15)	Irgacure907 (15)	F系界面活性剤 (10)	EEP
10	一般式(1-VI) (210)					
11	一般式(1-VI) (190)					
12	一般式(1-VI) (170)					
13	一般式(1-X) (250)	ジベンタエリスリトル ヘキサ/ペンタ アクリレート (200)	 S(OMe) ₃ (20)	Irgacure907 (20)	F系界面活性剤 (15)	EEP
14	一般式(1-X) (210)					
15	一般式(1-X) (190)					
16	一般式(1-X) (170)					

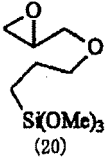
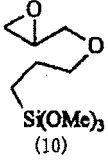
【0039】

【表2】

比較例	バインダー樹脂 (g)	多官能性モノマー (g)	シラン系エポキシ化合物 (g)	光開始剤 (g)	添加剤 (g)	溶媒 (BALANCE, 1000 g 基準)
1	一般式(4) (250)	ジベンタエリスリトル ヘキサ/ペンタアクリレート (500)	 Si(OMe) ₃ (10)	Irgacure907 (30)	F系界面活性剤 (10)	EEP
2	一般式(4) (210)					
3	一般式(4) (190)					
4	一般式(4) (170)					
実施例	バインダー樹脂 (g)	多官能性モノマー (g)	シラン系エポキシ化合物 (g)	光開始剤 (g)	添加剤 (g)	溶媒 (BALANCE, 1000 g 基準)
17	一般式(1-I) (250)	ジベンタエリスリトル ヘキサ/ペンタアクリレート (50)	 Si(OMe) ₃ (5)	Irgacure907 (5)	F系界面活性剤 (1)	EEP (50%) /PGMEA (50%)
18	一般式(1-I) (210)					
19	一般式(1-I) (190)					
20	一般式(1-I) (170)					
21	一般式(1-IV) (250)	ジベンタエリスリトル ヘキサ/ペンタアクリレート (100)	 Si(OMe) ₃ (10)	Irgacure907 (10)	F系界面活性剤 (5)	EEP (50%) /PGMEA (50%)
22	一般式(1-IV) (210)					
23	一般式(1-IV) (190)					
24	一般式(1-IV) (170)					
25	一般式(1-VI) (250)	ジベンタエリスリトル ヘキサ/ペンタアクリレート (150)	 Si(OMe) ₃ (15)	Irgacure907 (15)	F系界面活性剤 (10)	EEP (50%) /PGMEA (50%)
26	一般式(1-VI) (210)					
27	一般式(1-VI) (190)					
28	一般式(1-VI) (170)					

【0040】

30 【表3】

実施例	バインダー樹脂 (g)	多官能性モノマー (g)	シラン系エポキシ化合物 (g)	光開始剤 (g)	添加剤 (g)	溶媒 (BALANCE, 1000 g 基準)
29	一般式(1-X) (250)	ジベンタエリスリトル ヘキサ/ペンタアクリレート (200)	 Si(OMe) ₃ (20)	Irgacure907 (20)	F系界面活性剤 (15)	EEP (50%) /PGMEA (50%)
30	一般式(1-X) (210)					
31	一般式(1-X) (190)					
32	一般式(1-X) (170)					
比較例	バインダー樹脂 (g)	多官能性モノマー (g)	シラン系エポキシ化合物 (g)	光開始剤 (g)	添加剤 (g)	溶媒 (BALANCE, 1000 g 基準)
5	一般式(4) (250)	ジベンタエリスリトル ヘキサ/ペンタアクリレート (500)	 Si(OMe) ₃ (10)	Irgacure907 (30)	F系界面活性剤 (10)	EEP (50%) /PGMEA (50%)
6	一般式(4) (210)					
7	一般式(4) (190)					
8	一般式(4) (170)					

【0041】＜実施例33～51＞前記実施例1の組成物にウレタンアクリレートをさらに添加し、成分及び含量を下記表4に記載された組成によって変化させたことを

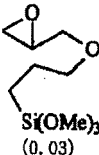
除いては同一な方法でカラムスペーサ用レジスト組成物を製造した。表4において、ウレタンアクリレート(日本国新中村社製品)の側鎖の不飽和二重結合数が1～1

5であることを各々UA1～UA15で表した。

*【表4】

【0042】

*

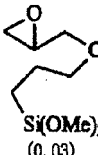
実施例	バインダー樹脂 (重量%)	多官能性モノマー (重量%)	ウレタンアクリレート (重量%)	光開始剤 (重量%)	シラン系エポキシ化合物 (重量%)	添加剤 (重量%)	溶媒(重量%)
33	一般式(1-I) (15)	ジペンタエリスリトールヘキサ/ペンタアクリレート(3)	UA6 (3)	Irgacure 907 (3)		F系 界面 活性剤 (0.03)	ジエチレングリコールジメチルエーテル (To100)
34	一般式(1-II) (15)						
35	一般式(1-III) (15)						
36	一般式(1-IV) (15)						
37	一般式(1-V) (15)						
38	一般式(1-VI) (15)						
39	一般式(1-VII) (15)	同上(3)	UA2 (3)				
40			UA3 (3)				
41			UA4 (3)				
42			UA5 (3)				
43			UA15 (3)				
44	一般式(1-VIII) (15)	同上(3)	UA6 (2)				
45			UA6 (4)				
46			UA6 (6)				
47			UA6 (8)				
48	一般式(1-IX) (15)	同上(6)	UA6 (2)				
49			同上(4)				
50			同上(2)				
51			同上(0)				

【0043】＜比較例9～12＞前記実施例33～51のバインダー樹脂の代りに比較例1～8の一般式(4)で表されるバインダー樹脂を使用し、組成物の成分及び含量を下記表5に記載された組成によって変化させたこと※30

※を除いては同一な方法でカラムスパーサ用レジスト組成物を製造した。

【0044】

【表5】

比較例	バインダー樹脂 (重量%)	多官能性モノマー (重量%)	ウレタンアクリレート (重量%)	光開始剤 (重量%)	シラン系エポキシ化合物 (重量%)	添加剤 (重量%)	溶媒 (重量%)
9	一般式(4) (15)	ジペンタエリスリトールヘキサ/ペンタアクリレート (6)	UA6 (2)	Irgacure 907 (3)		F系 界面 活性剤 (0.03)	ジエチレングリコールジメチルエーテル (To100)
10	一般式(4) (15)	同上(4)	UA6 (4)				
11	一般式(4) (15)	同上(2)	UA6 (6)				
12	一般式(4) (15)	同上(0)	UA6 (8)				

【0045】以上の実施例及び比較例に係るレジスト組成物の評価はシリコンウェーハまたはガラス板などの基板上で行い、レジスト組成物の熱的特性調査、平坦性、残膜率、パターン形成などの性能評価を実施した。特に、ウレタンアクリレートを含有する組成物は圧縮復元率をさらに評価し、その結果を次の表6及び表7に示

た。

【0046】(1) 熱的特性調査

カラムスパーサ用レジスト組成物の熱的性質を評価するために熱重量分析機(Thermogravimetric analysis:TGA)を用いて熱分解温度を測定し、初期重量の5%が減少する温度を初期分解温度として比較した。

【0047】(2) 平坦性
レジスト組成物を基板上にスピコートを用いて600 rpmの速度で13秒間塗布した後、90℃で3分間プリベークし、365nmで15秒間硬化させた後、220℃で30秒間ポストベークを実施してレジスト膜を形成した。シリコンウェーハまたはガラス板に形成されたレジスト膜を厚さ測定器を用いて相異なる25箇所での厚さを測定して最大厚さと最小厚さとの差を求めた。

【0048】(3) 残膜率
カラムスペーサ用レジスト組成物を基板上にスピコーティングし、プリベークを行った後の厚さとポストベークを行って溶媒を除去した後に形成された膜の厚さとの比率(%)を測定した。

【0049】(4) パターン形成
レジストパターンを形成したシリコンウェーハをライン*

* パターンの垂直方向から切断し、パターンの断面方向から電子顕微鏡で観察した結果を示した。パターンサイド壁が基板に対して80°以上の角度で立てられており、膜が減少していないものを'良好'、膜の減少が認められたものを'膜減'と判定した。

【0050】(5) 圧縮復元率の調査

カラムスペーサ用レジスト組成物の圧縮復元率を評価するために米国のMTS社が製作したナノ圧子II(Nanoindenter II)で押込み(Nanoindentation)実験を実施した。圧子はフラットパンチチップ(Flat punch tip)を使用し、10mNの荷重を加えて5秒間停止した後、0.98mNまで荷重を除去して復元される距離を比較した。

【0051】

【表6】

例	初期分解温度(℃)	平坦性(Å)	残膜率(%)	パターン形状
実施例1	254	350	90	良好
実施例2	253	321	90	良好
実施例3	253	331	90	良好
実施例4	253	351	90	良好
実施例5	255	367	90	良好
実施例6	254	369	90	良好
実施例7	250	384	90	良好
実施例8	245	374	90	良好
実施例9	255	389	90	良好
実施例10	253	390	90	良好
実施例11	252	387	90	良好
実施例12	250	391	90	良好
実施例13	248	400	90	良好
実施例14	246	418	90	良好
実施例15	247	397	90	良好
実施例16	250	405	90	良好
比較例1	228	2548	84	膜減
比較例2	225	2145	85	膜減
比較例3	220	2367	84	膜減
比較例4	217	2419	83	膜減
実施例17	256	325	90	良好
実施例18	253	304	90	良好
実施例19	254	313	90	良好
実施例20	252	332	90	良好
実施例21	254	343	90	良好
実施例22	253	346	90	良好
実施例23	252	362	90	良好
実施例24	250	351	90	良好
実施例25	251	369	90	良好
実施例26	249	373	90	良好
実施例27	251	369	90	良好
実施例28	253	372	90	良好
実施例29	247	380	90	良好
実施例30	249	395	90	良好
実施例31	245	375	90	良好
実施例32	248	384	90	良好
比較例5	218	2228	82	膜減
比較例6	215	2641	84	膜減
比較例7	220	2003	85	膜減
比較例8	217	2569	84	膜減

【0052】

【表7】

例	圧縮復元率(%)	初期分解温度(℃)	平坦性(A)	残膜率(%)	パターン形状
実施例33	83	250	320	90	良好
実施例34	82	253	321	90	良好
実施例35	83	251	369	90	良好
実施例36	84	249	374	90	良好
実施例37	80	253	331	90	良好
実施例38	81	255	319	90	良好
実施例39	80	246	317	90	良好
実施例40	83	249	330	90	良好
実施例41	84	251	351	90	良好
実施例42	82	252	367	90	良好
実施例43	81	255	335	90	良好
実施例44	82	253	300	90	良好
実施例45	83	254	315	90	良好
実施例46	83	256	326	90	良好
実施例47	84	255	341	90	良好
実施例48	83	258	335	90	良好
実施例49	83	256	317	90	良好
実施例50	82	255	320	90	良好
実施例51	84	253	315	90	良好
比較例9	59	215	511	80	膜減
比較例10	62	213	498	80	膜減
比較例11	66	210	489	80	膜減
比較例12	60	208	525	80	膜減

【0053】前記表6及び表7から分かるように、本発明のカラムスペーサ用レジスト組成物は、従来のレジスト組成物とは違って耐熱性に優れるだけでなく、膜形成時に残膜率、平坦性及びパターン安定性にも非常に優れることが分かる。特に、ウレタンアクリレートのようなエチレン不飽和結合を有するエラストマーをさらに含有する実施例33～51のレジスト組成物よりなるカラムスペーサを採用した液晶表示素子は弾性が大きく増大されるために、外部からパネルに加えられる圧力により下部オーバーコートやブラックマトリックス、カラーフィルターピクセルなどが割れる恐れがない。

【0054】

【発明の効果】以上、前述した本発明に係るレジスト組

成物は、耐熱性に優れるだけでなく、均一で適切な厚さにパターン形成が可能であり、解像性、残膜率及びパターン安定性が良好である。したがって、本発明のレジスト組成物を用いてカラムスペーサを形成すれば、表示素子の大きさに関係なく均一なセルギャップを保て、液晶パネルの移動や振動、衝撃によるセルギャップの変化を防止しうる。特に、エチレン不飽和結合を有するエラストマーをさらに含有するレジスト組成物よりなるカラムスペーサは弾性が非常に優秀なので、これを採用した液晶表示素子は外部からパネルに加えられる圧力により下部オーバーコートやブラックマトリックス、カラーフィルターピクセルなどが割れる恐れがなくなる。

フロントページの続き

(72)発明者 ユーリー, ベ
大韓民国, 305-390, デジョン, ユソング, ジョンミンードン (番地なし), チョング ナレ アパートメント ナンバー 105-1204

(72)発明者 ヒョクジン, チャ
大韓民国, 302-222, デジョン, ソグ, サムチョンードン (番地なし) ガラム アパートメント ナンバー 2-1502

(72)発明者 ジェフン, リー
大韓民国, 305-761, デジョン, ユソング, ジョンミンードン #464-1, エキスポ アパートメント ナンバー108-1604

(72)発明者 ソンジェ, ホン
大韓民国, 300-200, デジョン, ドング, ヨンジョンードン #135-5, ウジョン ヴィラ ナンバー403

(72)発明者 クン ジュー, リー
大韓民国, 402-200, インチョン, ナムグ, ジュアンードン #52-17

(72)発明者 ヨン マン, ジョン
大韓民国, 139-052, ソウル, ノウォング, ウオルギェ2ードン (番地なし), チョングベク アパートメント ナンバー 106-610

- (72)発明者 スクーヨン, チェ
大韓民国, 305-755, デジョン, ユソナー
グ, オーウソードン (番地なし), ハンビ
ット アパートメント ナンバー127-
1104
- (72)発明者 ミーソン, リュー
大韓民国, 302-170, デジョン, ソーグ,
ガルマードン #732 ナンバー305
- (72)発明者 ヨンクン, キム
大韓民国, 330-810, チュンチョンナム
ド, チョナソードン, ジクサソームヨン, パ
ンジョンリ 1-グ #223-43
- (72)発明者 テ ヨン, キム
大韓民国, 430-014, キョンギード, アニ
ヤソードン, マナソードン, バクダソードン
#9-7
- (72)発明者 ウン, キム
大韓民国, 302-723, デジョン, ソーグ,
グァンジョードン (番地なし), グーボン
ヴィレッジ アパートメント ナンバー
802-802
- (72)発明者 チュンウー, ヨー
大韓民国, 570-100, ジョルラブクード,
イクサソードン, ナムジョンソードン (番地な
し), ソンホ アパートメント ナンバー
205

- (72)発明者 デーウー, リー
大韓民国, 420-010, キョンギード, ブチ
ヨソードン, ウソソードン, シムゴクド
ン, #346-10, シンファ ヴィラ ナン
バー402
- (72)発明者 ドン コン, クー
大韓民国, 704-400, デグ, ダルソーグ,
ウォルソソードン (番地なし), ウォルソ
ン ジュゴン アパートメント ナンバー
303-1405
- (72)発明者 ムーヒョン, クォン
大韓民国, 143-302, ソウル, グァンジン
グ, ノユ 2-ドソ #829, ハンカン
ヒョソデ アパートメント ナンバー101
-1504
- (72)発明者 チョルウー, リー
大韓民国, 302-120, デジョン, ソーグ,
ドゥンサソードン (番地なし), セムモリ
アパートメント ナンバー108-201
- (72)発明者 サンイル, ユン
大韓民国, 301-754, デジョン, ジュソ
グ, ムンファードン (番地なし), サンア
アパートメント ナンバー3-209
- F ターム (参考) 2H025 AA03 AA04 AA10 AA18 AB14
AB17 AC01 AD01 BC13 BC42
BC52 BC53 BC83 BC84 BC85
BC86 BC92 BC93 BD43 CA00
CC06 CC17 FA17
2H089 LA09 MA04X MA05X NA12
QA06 QA12 QA14